

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-151268

(43)Date of publication of application : 11.06.1996

(51)Int.Cl.

C04B 35/573

C04B 35/565

(21)Application number : 06-294257

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 29.11.1994

(72)Inventor : NISHIMOTO AKIHIKO

TERASONO MASAKI

TATENO SHUICHI

## (54) PRODUCTION OF SILICON CARBIDE SINTERED COMPACT

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a silicon carbide sintered compact reduced in free silicon left on the surface of the sintered compact after a silicification treatment, excellent in processability, capable of reducing heat generation and rapid volume expansion due to the reaction of carbon with silicon, and free from cracks.

**CONSTITUTION:** The method for producing the silicon carbide sintered compact by impregnating a molded product comprising silicon carbide and carbon with metallic silicon at  $\geq$  the melting point of the silicon to silicify the carbon is provided with a gradually temperature-raising process performed at a temperature-raising rate of  $\leq 5^{\circ}$  C/min in a temperature region ranging from the  $1200^{\circ}$  C to a silicification temperature in the temperature-raising process in the silicification treatment in an atmosphere containing carbon.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3297547

[Date of registration]

12.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特許文庫

特許文庫

国際調査報告

FTA0301-PCT

9/12

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-151268

(43)公開日 平成8年(1996)6月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/573 35/565			C 0 4 B 35/ 56	1 0 1 V 1 0 1 T

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平6-294257	(71)出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22
(22)出願日	平成6年(1994)11月29日	(72)発明者	西本 昭彦 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72)発明者	寺園 正喜 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72)発明者	立野 周一 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 炭化珪素質焼結体の製造方法

(57)【要約】

【目的】珪化处理後の焼結体表面への遊離珪素の残留を抑制し、加工性に優れ、炭素と珪素の反応による発熱、急激な体積膨張をおさえることができ、クラックのない炭化珪素質焼結体を得る。

【構成】炭化珪素と炭素からなる成形体に対して、珪素の融点以上の温度で金属珪素を含浸し、炭素を珪化する炭化珪素質焼結体の製造方法であって、珪化处理における昇温過程の1200℃以上から珪化温度までの温度領域で、5℃/min以下の昇温速度で、且つ炭素を含有する雰囲気中で行う徐昇温工程を具備することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】炭化珪素と炭素からなる成形体に対して、珪素の融点以上の温度で金属珪素を含浸させ、前記炭素を珪化する炭化珪素質焼結体の製造方法であって、前記炭素を珪化する工程における昇温過程の 1200℃以上から珪化温度までの温度領域で、5℃/min 以下の昇温速度で、且つ炭素を含有する雰囲気中で行う工程を具備することを特徴とする炭化珪素質焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、構造部品用あるいは半導体製造用治具などに適した炭化珪素質焼結体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】炭化珪素質焼結体は、ガスタービン用部品等の構造部品や半導体素子などを製造する際に使用するプロセスチューブ、ライナーチューブ、ウエハーボートなどの治具用の材料として注目され、その実用化が進められている。

【0003】一般に、炭化珪素質焼結体を製造する方法としては、炭化珪素の焼結助剤として知られるホウ素、炭素、周期律表第 3 a 族元素酸化物あるいは  $Al_2O_3$  などを添加しこれを焼成して高密度化した助剤添加系、あるいは炭化珪素と炭素からなる成形体に珪素を溶融合浸させ、炭素と珪素を反応させ新たに炭化珪素を生成させる反応焼結法が知られている。

【0004】また、助剤添加焼結法は、1900～2300℃の高温で焼結させるのに対して、反応焼結法は、1450～1700℃の低温で焼結させることができる。また、助剤添加焼結法は焼結時に 15～20% の寸法収縮を伴うのに対して、反応焼結法では焼結時の寸法収縮が 1～2% 以下である。このため反応焼結法は複雑形状の大型焼結体を得る方法として注目されている。また、反応焼結法によれば、高純度が要求される半導体製造用の焼結体としても多用されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、上述した 2 つの製造方法によれば、いずれも製品にするためには焼結後加工が必要なことから多額な加工費用が必要となる。特に、反応焼結法で得られた焼結体は焼結後に遊離珪素が残留するためにその遊離珪素の除去のために加工に時間を要する。

【0006】また、この炭化珪素質焼結体を半導体製造用の治具として使用する場合は、高純度が要求されるため加工により不純物が混入すると製品として使用できないという問題があるために加工の方法が特殊な方法に制限されるといった問題もあった。

【0007】さらに、反応焼結法では、炭素と珪素の反応による発熱、体積膨張により焼結体にクラックが生じるといった問題があり、特に、大型形状になった場合、ク

ラックの発生は顕著となる。

## 【0008】

【問題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題点を解決すべく検討を重ねた結果、炭化珪素と炭素からなる成形体に珪素を溶融合浸させ、炭素を珪化させる工程において、1200℃以上から珪化温度までの温度領域で、5℃/min 以下の昇温速度で且つ炭素を含有する雰囲気中で行う、徐昇温工程を具備することにより、遊離珪素が残留せず、しかも炭素と珪素の反応による発熱、急激な体積膨張量を抑えることができるために、クラックのない焼結体が得られることを見いだしたものである。

【0009】以下本発明を詳述する。本発明の炭化珪素質焼結体を製造するために、まず原料粉末として炭化珪素粉末を準備する。炭化珪素粉末としては  $\alpha$  型、 $\beta$  型のいずれかまたは混合して使用することもできる。炭化珪素粉末の平均粒径としてはサブミクロンから数百  $\mu m$  までのいずれでもよいが、焼結体の機械的特性を考慮すると 5  $\mu m$  以下とするのが望ましい。

【0010】そして、上記粉末を公知の成形方法、たとえば、プレス成形、押し出し成形、鋳込み成形、冷間静水圧成形等により所望の形状に成形する。また、得られた成形体に対しては、800～2000℃の非酸化性雰囲気中で熱処理して保形性を付与することもできる。

【0011】その後、上記の成形体あるいは仮焼体に対して炭素を導入する。炭素を導入する方法としては、まず、熱分解したときに残炭するような樹脂、たとえば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂等を溶媒に溶解させ、この溶液中に成形体あるいは仮焼体を浸漬または塗布する。樹脂成分は溶媒に溶解させているため成形体または仮焼体の細孔中に均一に導入される。そしてこの処理後の成形体または仮焼体を 800～2000℃の非酸化性雰囲気中で熱処理して熱分解させて炭化させることにより炭素を均一に導入することができる。

【0012】炭素の導入方法としては、上記のほかに出発組成において、炭化珪素粉末と炭素粉末、または熱分解により残炭するような前述した樹脂を予め混合し、上記と同様にこの混合粉末を公知の成形方法により所望の形状に成形してもよい。

【0013】これら炭素の導入にあたり、炭素の導入量としては炭化珪素と炭素の含量に対して、炭素が 2～50 重量% となるように制御することが望ましい。これは、炭素量がこれより多いと未反応カーボンが残留するためであり、これより少ないと試料内部まで完全に Si を含浸させることが困難となるためである。

【0014】次に、炭素が導入された成形体あるいは仮焼体を溶融珪素と接触させることにより、導入された炭素を珪化处理する。この珪化处理の方法としては、珪素粉末と有機溶媒および有機バインダーとを混合して調製

された珪素ペーストを成形体あるいは仮焼体の表面に塗布し、これを珪素の融点以上、即ち、 $1414^{\circ}\text{C}$ 以上の温度に加熱する。この加熱により熔融珪素が成形体あるいは仮焼体中に浸透し、炭素成分と接触させ炭素の珪化により新たに炭化珪素が生成される。

【0015】この炭素の珪化处理による炭化珪素の生成に伴い体積膨張が生じるために成形体および仮焼体の緻密化が進行する。また、新たに生成された炭化珪素により細孔がすべて充填されない場合も、残存した細孔中を金属珪素が埋めるために完全な緻密体を得ることができる。

【0016】本発明によれば、この珪化处理の際、室温から珪化温度までの昇温過程の $1200^{\circ}\text{C}$ から珪化温度までの温度領域において、昇温速度を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下、特に $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下、且つ炭素含有雰囲気中で処理する、いわゆる徐昇温工程を具備することが重要である。炭素含有雰囲気としては珪化处理を炭素製の鉢内で行ったり、炭素粉末中に成形体あるいは仮焼体を埋めて処理したり、あるいは炉内の雰囲気中に一酸化炭素などのガスを導入してもよい。この徐昇温工程での昇温速度は、昇温速度 $0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、即ち、 $1200^{\circ}\text{C}$ から珪化温度までのある一定の温度に所定時間保持する場合も含まれる。この徐昇温工程による処理時間は、温度とその昇温速度によりだいたい30分から3000分の間で変わる。

【0017】そして、珪化温度に達した後は、雰囲気は真空またはアルゴン等の非酸化性雰囲気とし炭素の珪化が完全に進行するまで処理を行った後、室温まで冷却する。

【0018】なお、珪化温度での保持時間はおよそ0.5~10時間が適当である。

#### 【0019】

【作用】本発明によれば、炭素の珪化处理における昇温時の $1200^{\circ}\text{C}$ から珪化温度までの温度領域内で、昇温速度を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下の炭素含有雰囲気中で処理する徐昇温工程を具備する。この徐昇温工程は、珪化处理において、成形体あるいは仮焼体の表面に存在する珪素を雰囲気中の炭素あるいは一酸化炭素と反応させて、炭化珪素を生成させるためである。この炭化珪素の膜は簡単に取り除くことができるため、珪化处理後の表面への遊離珪素の付着を防止することができる。これにより、珪化处理後の遊離珪素の除去を必要とせず、加工を容易に行うことができる。なお、 $1200^{\circ}\text{C}$ 以上での昇温速度が $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ よりも速いと塗布した珪素と炭素あるいは一酸化炭素との反応が進まないために炭化珪素の膜が得られず、珪化处理後の焼結体表面には遊離珪素が付着し

てしまい、遊離珪素の除去および加工が難しくなる。

【0020】また、 $1200^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下とすることにより炭素と珪素の反応による発熱量、急激な体積膨張を抑えることができるため、クラックのない焼結体を得ることができる。これは、炭素と珪素の反応は $1200^{\circ}\text{C}$ 付近から始まり、 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温を行うことによりその反応速度を穏やかに制御できるためである。

#### 【0021】

##### 【実施例】

比較例1、2、実施例1~10、

平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末にフェノール樹脂を熱分解した時の残炭量が2重量%となるように添加し、これを混練乾燥後、篩を通して成形用顆粒を得た。これら顆粒を金型プレスにより成形し、 $50\times 60\times 7\text{mm}$ の成形体を作製した。得られた成形体の気孔率は40%であった。そしてこの成形体をフェノール樹脂を溶解した溶液中に含浸してフェノール樹脂を導入した。これによる全炭素導入量は4%であった。

【0022】その後、成形体の表面に珪素ペーストを塗布し、試料をカーボン炉内に収容して $1450^{\circ}\text{C}$ の温度で0.5時間加熱して珪化处理を行った。この時、表1に示す温度範囲を $0.1\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で行った。なお、表1の温度範囲に到達するまでは $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で昇温した。そして、珪化处理した試料の表面性状を観察後、研磨しクラックを観察した。

#### 【0023】実施例11

実施例1~10における珪化处理で、 $1200^{\circ}\text{C}$ から珪化温度( $1450^{\circ}\text{C}$ )までを $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度とするとともに、成形体を炭素粉末に埋めて珪化处理した。そして、珪化处理した試料の表面性状を観察後、研磨しクラックを観察した。

#### 【0024】比較例3

実施例1~10における珪化处理で、 $1200^{\circ}\text{C}$ から珪化温度までを $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、タンゲステン炉を用いて真空中で処理し、同様に試料の表面性状を観察後、研磨しクラックを観察した。

#### 【0025】比較例4、実施例12~15

実施例1~10における珪化处理で、試料をカーボン炉に収容し、表1に示す温度にて一次的に保持(昇温速度 $0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )として処理を行った。その一次温度保持前後の昇温過程は、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度に設定した。そして、同様に試料の表面性状を観察後、研磨しクラックを観察した。

#### 【0026】

##### 【表1】

試料	温度領域 (℃)	昇温速度 (℃/min)	時間 (min)	炭素雰囲気 生成法	クラック の有無	表面性状 注1)
比較例1	1200~1450	10	25	カーボン炉	有	×
比較例2	1200~1450	7	36	カーボン炉	有	×
実施例1	1200~1450	5	50	カーボン炉	無	△
実施例2	1200~1450	3	83	カーボン炉	無	△
実施例3	1200~1450	2	125	カーボン炉	無	○
実施例4	1200~1450	1	250	カーボン炉	無	○
実施例5	1200~1450	0.5	500	カーボン炉	無	○
実施例6	1250~1450	0.5	400	カーボン炉	無	○
実施例7	1300~1450	0.5	300	カーボン炉	無	○
実施例8	1350~1450	0.5	200	カーボン炉	無	○
実施例9	1200~1450	0.2	1250	カーボン炉	無	○
実施例10	1200~1450	0.1	2500	カーボン炉	無	○
実施例11	1200~1450	0.5	500	炭素埋焼き	無	○
比較例3	1200~1450	0.5	500	タンガス炉	無	×
比較例4	1000	0	240	カーボン炉	有	×
実施例12	1200	0	240	カーボン炉	無	○
実施例13	1250	0	240	カーボン炉	無	○
実施例14	1300	0	240	カーボン炉	無	○
実施例15	1350	0	240	カーボン炉	無	○

注1) ○: 遊離珪素が無い。  
 △: 遊離珪素がわずかに存在する。  
 ×: 遊離珪素が多く存在する。

【0027】表1によれば、1200℃以上の温度で昇温速度を0~5℃/min以下、かつ炭素含有雰囲気中で珪化处理したものは、遊離珪素がなく、存在してもごくわずかであって、またその表面に炭化珪素膜が形成されており、その炭化珪素膜も容易に剥がすことができるものであった。しかも、焼結体においてクラックの発生は何ら認められなかった。

【0028】これに対して、昇温速度が5℃/minを越える比較例1、2、保持温度が1200℃より低い比較例4では遊離珪素がその表面に多量に付着しており、珪素を研削加工でしかこれを除去することはできなかった。しかも焼結体中にはクラックが発生していた。また、昇温速度が5℃/min以下であっても炭素を含まないタンガス炉で行った比較例3では、クラックの

発生はなかったが、遊離珪素が多量に付着しており、炭化珪素膜の生成は認められなかった。

【0029】この結果から、本発明の方法によれば、遊離珪素の表面への付着を抑制するために加工性が顕著に向上すると共に、珪化によるクラックの発生を防止できることがわかった。

#### 【0030】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、珪化处理後の焼結体表面への遊離珪素の残留を抑制し、加工性に優れた炭化珪素質焼結体を得ることができる。また、同時に炭素と珪素の反応による発熱、急激な体積膨張をおさえることができ、クラックのない焼結体を得られる。